(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/089395 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C076

C07C 43/23,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/03647

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. April 2003 (09.04.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 17 798.8

22. April 2002 (22.04.2002) D

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlenfeldstrasse 1, 37603 Holzminden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHN, Walter [DE/DE]; Hebbelstr. 6, 37603 Holzminden (DE). FUNK, Hans-Ulrich [DE/DE]; Lindenstr. 3, 37697 Lauenförde (DE). SENFT, Gerhard [DE/DE]; Brahmsweg 5, 37603 Holzminden (DE).
- (74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser & Partner, Martinistr. 24, 28195 Bremen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANIS ALCOHOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ANISALKOHOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing anis alcohol (methoxybenzyl alcohol) by hydrogenating anisaldehyde (methoxybenzaldehyde) in the presence of Raney nickel and of an alkaline additive. The invention also relates to the use of the anis alcohol and to hygiene or care products containing anis alcohol.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol (Methoxybenzylalkohol) durch Hydrierung von Anisaldehyd (Methoxybenzaldehyd) in Gegenwart von Raney-Nickel und eines basischen Zusatzes, die Verwendung des Anisalkohols und Hygiene- oder Pflegeprodukte enthaltend Anisalkohol.



Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol (Methoxybenzylalkohol) durch Hydrierung von Anisaldehyd (Methoxybenzaldehyd) in Gegenwart von Raney-Nickel und eines basischen Zusatzes, die Verwendung des Anisalkohols und Mittel enthaltend Anisalkohol.

- p-Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol) ist ein wichtiger und viel verwendeter Riechstoff mit süßem-blumigem, leicht balsamischem Geruch. Anisalkohol kommt beispielsweise in der Vanilleschote und dem Anissamen vor. (K. Bauer, A. Garbe, Common Fragrance and Flavor Materials, S. 89, VCH, Weinheim, 1985.; S. Arctander, Perfume and Flavour Chemicals, No. 249 1969).
- In J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 1190 wird die Hydrierung von Anisaldehyd zu Anisalkohol mit Raney-Nickel unter Zugabe von Platin(TV)chlorid und Triethylamin beschrieben. Die Hydrierung wird in Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt und ergibt Anisalkohol in 86 % Ausbeute.
- In Bull. Chem. Soc. Jp. EN 3, 1983, 56, 719 wird die Hydrierung von Anisaldehyd zu Anisalkohol mit Raney-Nickel elektrokatalytisch beschrieben. Die Nickelkathode ist mit Raney-Nickel Pulver beschichtet und führt in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur zu Anisalkohol in 71 % Ausbeute.
- Die bekannten Verfahren sind zum einen durch die teuren, zum Teil auch aufwendig herstellbaren Katalysatoren nicht zufriedenstellend, zum anderen sind die Ausbeuten ungenügend.
- Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol zu finden, das den Anisalkohol in besserer Ausbeute und in hoher Reinheit liefern kann.

-2-

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol durch Hydrierung von Anisaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel und einem basischen Zusatz, gewählt aus der Reihe der Metallhydroxide oder der Metallalkoholate, durchgeführt wird.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Anisalkohols als Riechstoff sowie Mittel enthaltend diesen Anisalkohol.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht insbesondere die Herstellung von sensorisch einwandfreiem Anisalkohol, insbesondere unter wirtschaftlichen Aspekten und im industriellen Maßstab.

15

Raney Nickel Katalysatoren sind an sich bekannt (Methoden der organischen Chemie/Houben Weyl, Band IV/1c, Reduktion Teil 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980, Seiten 15 bis 562).

In WO-A 2000/26165 ist die Hydrierung von Epoxiden in Gegenwart von Raney-Nickel und einer basischen Substanz beschrieben.

20

Für das erfindungsgemäße Verfahren können o-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd oder ein beliebiges Gemisch der genannten Aldehyde verwendet werden. Bevorzugt wird p-Anisaldehyd in die Hydrierung eingesetzt.

25

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann das Raney-Nickel im trockenen oder feuchten Zustand (Wassergehalt bis zu 70 Gew.-%) verwendet werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt das Gewichtsverhältnis des eingesetzten Raney-Nickels zu Anisaldehyd 0,0001 bis 0,1 zu 1, bevorzugt 0,001 bis 0,05 zu 1, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 0,02 zu 1.

30

- 3 -

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann der basische Zusatz ein Metallhydroxic oder ein Metallalkoholat sein. Bevorzugt sind Alkalihydroxide und Erdalkalihydroxide sowie Alkalialkoholate und Erdalkalialkoholate, wobei die Alkoholate bevorzugt nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugte basische Zusätze sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat Natriumethylat.

5

10

20

25

Die basischen Zusätze können in reiner Form oder in Form von Lösungen eingesetz werden. Bei den Hydroxiden eignen sich besonders wässrige Lösungen, bei der Alkoholaten eignen sich besonders alkoholische Lösungen.

Besonders bevorzugte Lösungen enthaltend basische Zusätze sind wässrige Natrium hydroxid-Lösung und methanolische Natriummethylat-Lösung.

Für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt das Gewichtsverhältnis des eingesetzter basischen Zusatzes, bezogen auf dessen reine Form, zu Anisaldehyd 0,000001 bis 0, zu 1, bevorzugt 0,00001 bis 0,01 zu 1, insbesondere bevorzugt 0,0001 bis 0,001 zu 1

Das Verfahren wird erfindungsgemäß bei 30-180°C, bevorzugt bei 70-130°C, ins besondere bevorzugt bei 80-100°C durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Wasserstoff durchgeführt, die Wasser stoffdrücke liegen üblicherweise im Bereich 1 bis 100 bar abs., bevorzugt ist ein Reaktionsführung bei Wasserstoffdrücken im Bereich 5 bis 50 bar abs., insbesonder im Bereich 10 bis 20 bar abs.

Die Reaktionszeit liegt üblicherweise im Bereich 2 bis 100 Stunden, bevorzugt ir Bereich 5 bis 40 Stunden, insbesondere bevorzugt im Bereich 20 bis 25 Stunden.

Das Verfahren kann kontinuierlich, semi-kontinuierlich und diskontinuierlich durch geführt werden.

- 4 -

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Alkohole, wässrige Alkohole, Ether, Ester, aromatische oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Üblicherweise können Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Isobutanol, n-Butanol, sek.-Butanol, Tetrahydrofuran, Dibutylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylacetat, Methylacetat, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclooctan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole verwendet werden.

10

5

Bevorzugt wird das Verfahren lösungsmittelfrei durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise folgendermaßen durchgeführt werden:

15

20

In einem Druckbehälter werden Anisaldehyd, Raney-Nickel und basischer Zusatz vorgelegt. Es wird bei der gewählten Temperatur und dem gewähltem Wasserstoffdruck hydriert. Nach Ende der Hydrierung kann der rohe Anisalkohol durch Entfernen des Raney-Nickels (z.B. durch Filtration, Dekantierung, Zentrifugierung) und gegebenenfalls durch Entfernen des basischen Zusatzes über Waschvorgänge, erhalten werden. Bei Bedarf kann eine weitere Reinigung des Anisalkohols erfolgen, beispielsweise durch Destillation.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Anisalkohol in einer Reinheit von über 99 % und einer destillierten Ausbeute von 99 % erhalten werden.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Anisalkohol kann ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt werden, insbesondere weist er eine gute parfümistische Qualität auf.

WO 03/089395

10

15

20

25

30

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Anisalkohol kann insbesondere verwendet werden als Riechstoff, in Riechstoffmischungen, Parfümkompositionen, Parfümölen oder Duftkompositionen.

Ein weiteres Verwendungsgebiet sind Hygiene- oder Pflegeprodukte, insbesondere im Bereich des Haushaltes und der Körperpflege.

Die den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Anisalkohol enthaltenden Parfümöle können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in sonstiger modifizierter Form verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extraits, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmittel, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, flüssigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehandlungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern, Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten, Desinfektionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbesserern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebrachter Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fußbodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, Rasierschäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-, vom Wasser-in-Öl- und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Hautcremes- und -lotionen, Gesichtscremes und -lotionen, Sonnenschutzcremes- und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -lotionen, Haarpflegeprodukten wie z.B. Haarsprays, Haar-Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie Kaltwellen und Haarglättungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deocremes oder Produkten der dekorativen Kosmetik.

-7-

Folgendes Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel

In einen Rührautoklaven mit Begasungsrührer wurden 3000 g Anisaldehyd (GC-Reinheit 99,7 %.), 7,5 g 21 %ige Natriummethylatlösung in Methanol und 57 g feuchtes Raney-Nickel (50 % Wassergehalt) vorgelegt. Es wurde 21 Stunden bei 80 bis 100°C und 13 bar hydriert. Nach Filtration wurden 3015 g Anisalkohol mit einer Reinheit von 99,1 % erhalten. Der erhaltene Anisalkohol konnte bis 130°C Sumpftemperatur und 1 mbar Vakuum destilliert werden. Die Ausbeute d. Th. betrug 99 %.

- 8 -

Patentansprüche

5

10

15

- 1. Verfahren zur Herstellung von Anisalkohol durch Hydrierung von Anisaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel und einem basischen Zusatz, gewählt aus der Reihe der Metallhydroxide oder der Metallalkoholate, durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der basische Zusatz gewählt wird aus der Reihe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Natriumethylat.
 - Riechstoffmischungen, Parfümkompositionen, Parfümöle oder Duftkompositionen enthaltend Anisalkohol, welcher nach Anspruch 1 oder 2 hergestellt wurde.
- 4. Hygiene- oder Pflegeprodukte enthaltend Anisalkohol, welcher nach Anspruch 1 oder 2 hergestellt wurde.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No PCT/EP 03/03647

A. CLASSIF IPC 7	CO7C43/23 CO7C41/26					
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS S	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification	eumbole)				
IPC 7	CO7C	a symbolo)				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched						
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)				
EPO-Int	ternal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data	a, CHEM ABS Data				
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to dalm No.			
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01,		3,4			
	31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 238098 A (UNITIKA LTD), 17 September 1996 (1996-09-17) abstract					
A	D.R. LEVERING ET.AL.: "The Promo Effect of Platinic Choride on Ran Nickel. I. General Effects on Typ Catalyst" J.AM.CHEM.SOC., vol. 72, 1950, pages 1190-1194, XP002250853 cited in the application Seite 1191, linke Spalte, Absatz Tabelle I, Eintrag 4	ey e W-6	1,2			
		/ 				
			<u> </u>			
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	In annex.			
° Special ca	ategories of cited documents :	"T" tater document published after the int	emational filing date			
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict will cited to understand the principle or th	i the addication dut			
"E" earlier	document but published on or after the International	invention "X" document of particular relevance; the	claimed invention			
filing the community of	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the de	ocument is taken alone			
citatio	on or other special reason (as specified)	'Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in document is combined with one or m	nventive step when the			
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	ments, such combination being obviding the art.	ous to a person skilled			
	ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	'&' document member of the same paten				
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report			
	11 August 2003	08/09/2003				
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer				
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fæx: (+31-70) 340-3016	Kleidernigg, O				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1892)





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No PCT/EP 03/03647

		PCT/EP 03/03647			
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
		Relevant to claim No.			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)







Information on patent family members

Internation Application No
PCT/EP 03/03647

	Pa	itent document I in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		08238098	Α	17-09-1996	NONE	
					•	
					•	
1						
		•				

Form PCT/ISA/210 (patent family arrnex) (July 1992)



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation a Aktenzeichen
PCT/EP 03/03647

A. KLASSIFI IPK 7	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C43/23 C07C41/26	1					
Nach der Inte	ernationalen Patentkiassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und der IPK					
	CHIERTE GEBIETE						
IPK 7	Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C						
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe						
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data							
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	ter in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.				
х	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 238098 A (UNITIKA LTD), 17. September 1996 (1996-09-17) Zusammenfassung		3,4				
А	D.R. LEVERING ET.AL.: "The Promot Effect of Platinic Choride on Rane Nickel. I. General Effects on Type Catalyst" J.AM.CHEM.SOC., Bd. 72, 1950, Seiten 1190-1194, XP002250853 in der Anmeldung erwähnt Seite 1191, linke Spalte, Absatz Tabelle I, Eintrag 4	ey e W−6 1;	1,2				
1	7	/					
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	Siehe Anhang Patentiamilie					
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist anmeiden in Erindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliege hanneldung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen ist Anmeidedtum veröffentlicht worden ist veröffentlichung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenberichtt genamnten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeided oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeided der dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeided oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeided oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeided oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeided oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht under Anmeided oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht ung veröffentlicht ung veröffentlicht ung veröffentlicht ung veröffentlichtung eine Bedeutung; die beanspruchte Er kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung veröffentlichung							
Datum de	s Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts				
11. August 2003 08/09/2003							
Name und	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340–2940, Tx. 31 851 epo ni, Fax. (+31-70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensieter Kleidernigg, 0					

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1892)

BEST AVAILABLE COPY



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

e Aktenzelehen
PCT/EP 03/03647

	·	PCT/EP 03/03647		
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Betr. Anspruch Nr.	
ehogets.	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	engen iele	Betr. Anspruct Nr.	
A	TAKAHIRO NISHIMURA ET.AL.: "Palladium(II)—Catalyzed Oxidation of Alkohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen" J.ORG.CHEM., Bd. 64, 1999, Seiten 6750-6755, XP002250854 Tabelle 2, Einträge 4-6 ———		1,2	
			·	
	•			

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1892)







INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, sie zur selben Patentfamilie gehören

Internetion Aktenzeichen
PCT/EP 03/03647

	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	t	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
_	JP 08238098	Α	17-09-1996	KEINE		
			·			
١						
١						
1						
	1					
	1					